



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0075289
Application Number

출 원 년 월 일 : 2002년 11월 29일
Date of Application NOV 29, 2002

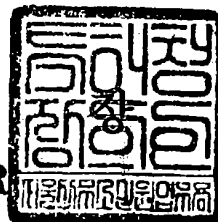
출 원 인 : 주식회사 하이닉스반도체
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 05 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.11.29
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트용 오버코팅 조성물
【발명의 영문명칭】	Overcoating composition for photoresist
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황영선
【성명의 영문표기】	HWANG, Young Sun
【주민등록번호】	721003-1779013
【우편번호】	790-140
【주소】	경상북도 포항시 남구 대도동 103-22
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김삼영
【성명의 영문표기】	KIM, Sam Young
【주민등록번호】	730120-1524412

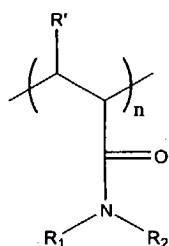
【우편번호】 467-807
【주소】 경기도 이천시 창전동 429-23번지 102호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 정재창
【성명의 영문표기】 JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】 641025-1144521
【우편번호】 134-797
【주소】 서울특별시 강동구 상일동 삼익주공아파트 7단지 724-303
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 이후
동 (인) 대리인
이정훈 (인)
【수수료】
【기본출원료】 14 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 29,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 본 발명의 오버코팅용 조성물을 포토레지스트 상부에 도포한 다음 패터닝을 진행하면 웨이퍼 중앙 부분과 가장자리 부분의 CD 차이가 발생하는 것을 크게 감소시킬 수 있다.

<화학식 1>



상기 식에서, R'는 수소 또는 메틸기이고, R₁ 및 R₂는 수소 또는 C₁~C₃ 알킬기이다.

【대표도】

도 2a

【명세서】**【발명의 명칭】**

포토레지스트용 오버코팅 조성물 {Overcoating composition for photoresist}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)의 NMR 스펙트럼.

도 2a는 본 발명의 오버코팅 조성물을 사용한 공정으로 패터닝을 하였을 때 웨이퍼 중앙 지역의 패턴을 나타낸 사진.

도 2b는 본 발명의 오버코팅 조성물을 사용한 공정으로 패터닝을 하였을 때 웨이퍼 가장자리 지역의 패턴을 나타낸 사진.

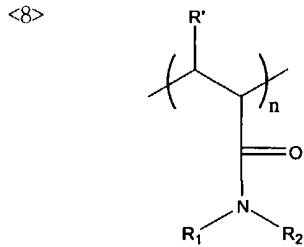
도 3a는 종래의 공정으로 패터닝을 하였을 때 웨이퍼 중앙 지역의 패턴을 나타낸 사진.

도 3b는 종래의 공정으로 패터닝을 하였을 때 웨이퍼 가장자리 지역의 패턴을 나타낸 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학 증폭형 포토레지스트 수지를 사용한 패터닝에 있어서 웨이퍼 중앙과 가장자리간의 CD 차이가 나는 현상을 개선시킬 수 있는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 오버코팅용 조성물에 관한 것이다.

<7> <화학식 1>



<9> 상기 식에서, R'는 수소 또는 메틸기이고, R₁ 및 R₂는 수소 또는 C₁~C₃ 알킬기이다.

<10> 일반적으로 화학증폭형 감광제를 사용한 패터닝에 있어서 웨이퍼 중앙과 가장자리의 패턴간에 CD 차이가 발생하는데, 이러한 현상이 발생하는 가장 큰 이유중의 하나는 화학증폭형 수지에서 발생된 산이 노광후 베이크시 휘발되었다가 감광제에 다시 증착되기 때문이다. 따라서 웨이퍼 내의 CD 차이는 노광후 베이크시 베이크를 하는 열판 (hot plate) 위의 배기 시스템에 따라 차이가 발생하는데 어떤 배기 시스템이 좋은지에 관해서는 연구가 진행 중이다.

<11> 대개의 경우 웨이퍼의 중앙 부분에 비해 가장자리에서 CD가 커지는 경향이 있는데 이는 반도체 양산시 수율에 영향을 준다. 따라서 이를 해결하기 위한 방법중 하나가 웨이퍼 가장자리의 노광에너지를 중앙에 비해 더욱 많이 가해주는 것이었으나 이는 어디까지나 임시적인 방법이지 근본적인 해결책은 아니다.

<12> 한편, 포토레지스트용 오버코팅 물질로서 일반적으로 아크릴산 또는 폴리비닐알코올계 화합물들을 사용하는데, 이러한 화합물들은 물에 대한 친화력이 좋지 않아서 용해시키는데 오랜 시간이 걸리고 코팅 물성도 좋지 않아서 계면활성제를 필수적으로 넣어주어야 하는 단점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

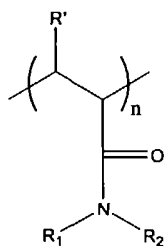
- <13> 본 발명의 목적은 화학증폭형 포토레지스트를 사용한 패터닝에 있어서 웨이퍼 중앙과 가장자리간의 CD 차이가 나는 현상을 개선시킬 수 있는 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제공한다.
- <15> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <16> 본 발명에서는 하기 화학식 1의 화합물을 용매인 증류수에 용해시킨 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제공한다.

- <17> <화학식 1>

<18>



- <19> 상기 식에서, R'는 수소 또는 메틸기이고, R₁ 및 R₂는 수소 또는 C₁ ~ C₃ 알킬기이다.
- <20> 상기 화학식 1의 화합물은 R', R₁ 및 R₂가 모두 수소인 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)인 것이 바람직하다.
- <21> 상기 화학식 1의 화합물은 용매에 대하여 1~30 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 화학식 1의 화합물이 1 중량% 이하로 포함되면 오버코팅 물질의 코팅 두께가

너무 얇아져서 오버코팅 물질로서의 기능을 하지 못하게 되고, 30 중량% 이상이 첨가되더라도 오버코팅 물질로서의 기능에는 별다른 영향이 없으나 원가절감의 차원에서 30 중량% 이하의 양으로 포함되는 것이 바람직하다.

<22> 또한, 본 발명에서는

<23> (a) 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

<24> (b) 상기 포토레지스트 막 위에 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 도포하여 오버코팅막을 형성하는 단계;

<25> (c) 상기 결과물을 노광하는 단계;

<26> (d) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및

<27> (e) 상기 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다.

<28> 이때 상기 포토레지스트 조성물은 화학증폭형 포토레지스트 수지를 포함하며, 노광시 사용되는 광원은 ArF (193nm), KrF (248nm), F₂ (157nm), EUV (13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔 등을 사용할 수 있다.

<29> 전술한 바와 같이, 화학증폭형 감광제를 사용한 패터닝에 있어서 웨이퍼 중앙과 가장자리의 패턴간에 CD 차이가 발생하는 것의 가장 큰 이유중의 하나는 화학증폭형 수지에서 발생된 산이 노광후 베이킹시 휘발되었다가 감광제에 다시 증착되기 때문이다. 이때 아마이드가 함유된 화학식 1의 화합물을 포함하는 오버코팅 물질을 감광제 상부에 도

포하면 베이킹시 휘발된 산을 화학식 1의 화합물이 흡수함으로써 CD 차이가 나타나지 않게 한다.

<30> 한편, 기존의 아크릴산 또는 폴리비닐알코올계 오버코팅 물질이 물에 대한 친화력이 좋지 않아 용해시키는데 오랜 시간이 걸리고 코팅 물성도 좋지 않았던 것에 비하여, 화학식 1의 화합물은 물에 대한 용해 속도가 매우 빠르고 또한 유기물에 대한 친화력도 충분하여 계면활성제 없이 오버코팅 물질을 만들 수 있는 장점도 부수적으로 지니고 있다.

<31> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<32> [제조예] 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)의 합성

<33> N,N-디메틸아크릴아마이드 10g, AIBN 0.5g을 30g의 테트라하이드로퓨란 용매에 녹인 후 66℃에서 9시간 동안 반응시켰다. 반응완료후 상기 용액을 에틸에테르에서 침전시켜 진공건조하여 순수한 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)를 얻었다 (분자량 12700, 수율 88%).

<34> 실시예 1. 오버코팅 조성물의 제조

<35> 상기 제조예에서 얻은 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드) 1g을 증류수 50g에 녹인 후 0.2 μ m 필터로 여과시켜 신규한 오버코팅 조성물을 제조하였다.

<36> 실시예 2. 포토레지스트 패턴 형성

<37> 실리콘 웨이퍼 위에 JSR사 HOF-J008 감광제 (상용제품)를 코팅한 후 100℃에서 90초간 베이킹하였다. 상기 감광제 상부에 실시예 1에서 얻은 오버코팅 조성물을 코팅한

후 다시 70℃에서 90초간 베이킹하였다. 이 웨이퍼에 ASML사의 KrF 노광장비를 이용하여 노광시킨 후 100℃에서 90초간 베이킹하였다. 이 웨이퍼를 통상의 TMAH 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 120nm 아일랜드 패턴을 얻었다. 도 2a 및 도 2b에서 볼 수 있듯이 웨이퍼의 중앙 부위의 CD는 123nm이고 가장자리는 127nm로 약 4nm의 CD 차이가 발생하였다.

<38> [비교예] 포토레지스트 패턴 형성

<39> 실리콘 웨이퍼 위에 JSR사 HOF-J008 감광제 (상용제품)를 코팅한 후 100℃에서 90초간 베이킹하였다. 베이킹 후 ASML사의 KrF 노광장비를 이용하여 노광시킨 후 100℃에서 90초간 다시 베이킹하였다. 이 웨이퍼를 통상의 TMAH 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 120nm 아일랜드 패턴을 얻었다. 도 3a 및 도 3b에서 볼 수 있듯이 웨이퍼의 중앙 부위의 CD는 122nm이고 가장자리는 139nm로 약 17nm의 CD 차이가 발생하였다.

<40> 상기 실시예 2와 비교예의 결과로부터, 본 발명의 오버코팅용 조성물을 사용한 경우가 사용하지 않은 경우에 비하여 CD 차이를 크게 감소시켰음을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

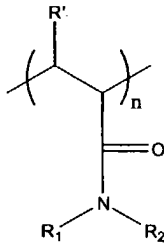
<41> 이상에서 살펴본 마와 같이, 본 발명의 화학식 1의 화합물을 함유하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물은 노광후 베이킹시 휘발된 산을 흡수함으로써 휘발된 산이 감광제에 재증착하여 웨이퍼 중앙 부분과 가장자리 부분의 CD 차이가 발생하는 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

< 화학식 1 >



상기 식에서, R'는 수소 또는 메틸기이고, R₁ 및 R₂는 수소 또는 C₁ ~ C₃ 알킬기이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

【청구항 4】

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 용매에 대하여 1~30 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

【청구항 5】

(a) 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막 위에 제 1 항 기재의 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 도포하여 오버코팅막을 형성하는 단계;

(c) 상기 결과물을 노광하는 단계;

(d) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및

(e) 상기 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 화학중폭형 포토레지스트 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

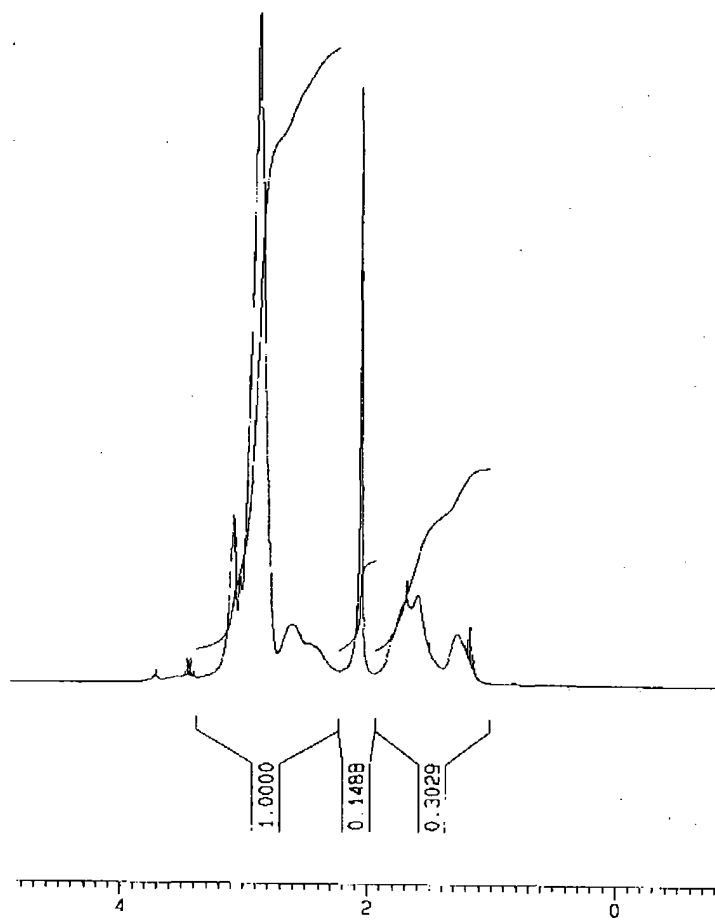
【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

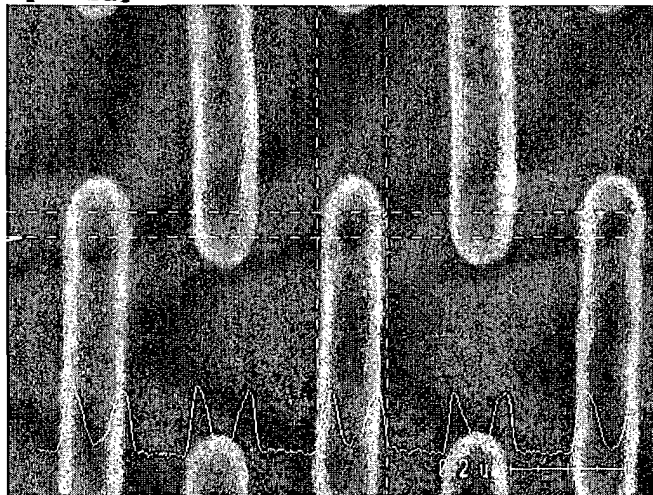
상기 광원은 ArF (193nm), KrF (248nm), F₂ (157nm), EUV (13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【도면】

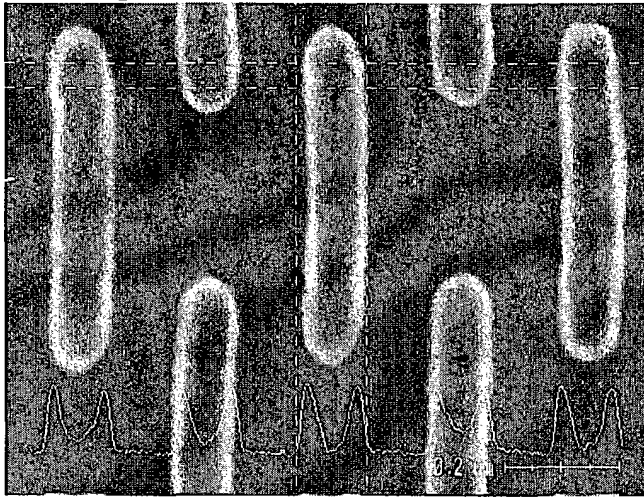
【도 1】



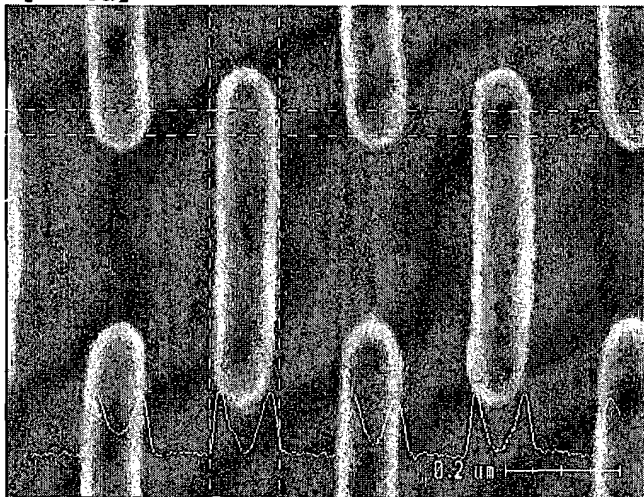
【도 2a】



【도 2b】



【도 3a】



【도 3b】

